

[0013] With respect to the amount of Ti included, the total amount of N included in the cemented carbide is calculated as TiN and the remaining Ti is calculated as TiC. This calculated amount of TiN or TiN and TiC is 3 to 30 wt%. By the above-mentioned calculation, when the amount of Ti is less than 3 wt%, the wear resistance of the carbon nitride hardened layer generated by deposition on the surface of the cemented carbide deteriorates and when the amount of Ti exceeds 30 wt%, defect resistance greatly deteriorates by the relative reduction in the amount of WC. Furthermore, the total amount of Mo, V, Nb, Ta, Zr, and Hf added is defined as 5 to 10 wt% by calculating as Mo<sub>2</sub>C, VC, NbC, TaC, ZrC, and HfC. When this is less than 0.5 wt%, resistance to plastic deformation deteriorates and when this is greater than 10 wt%, the hardened layer formed from the WC component and the Ti component relatively decreases leading to deterioration in wear resistance and defect resistance. If at least one of Mo, V, Nb, Ta, Zr, and Hf is included in the defined amount, good resistance to plastic deformation can be maintained.

Table 1

Sample Number	Components (wt%)										Sintered Alloy C/(C+N) (wt%)
	Amount of W		Amount of Ti		Amounts of Mo, V, Nb, Ta, Zr, and Hf						
	WC	TiN + TiC	Mo <sub>2</sub> C	VC	NbC	TaC	ZrC	HfC	Co	Ni	
Invention Product 1	62	20	-	-	6	-	-	-	6	6	0.70
Invention Product 2	87	6	-	-	-	1	-	-	6	0	0.90
Invention Product 3	61	27	6	-	-	-	-	-	0	6	0.62
Invention Product 4	76	11	-	7	-	-	-	-	3	3	0.92
Invention Product 5	61	14	-	-	-	-	-	-	1	16	8
Invention Product 6	65	18	2	2	2	-	-	-	4	5	0.82
Comparative Product 1	30	35	-	-	10	5	-	-	10	10	0.68
Comparative Product 2	92	1	-	-	-	-	1	0	4	2	0.89
Comparative Product 3	40	46	7	-	-	-	-	-	7	-	0.61
Comparative Product 4	52	8	-	10	-	-	-	-	19	5	6
Comparative Product 5	66	23	-	-	-	-	-	-	6	5	0.70
Comparative Product 6	51	11	2	-	10	20	-	-	0	6	0.89
Comparative Product 7	70	11	3	3	-	-	-	-	2	1	0.91
Comparative Product 8	52	12	-	-	5	5	-	-	13	13	0.86
Comparative Product 9	62	20	-	-	6	-	-	-	6	6	

The underlined parts in the comparative products are outside of the present invention.

(51) Int.Cl.<sup>a</sup>  
 C 23 C 16/36  
 B 23 P 15/28  
 C 22 C 1/05  
 29/02

識別記号

F I  
 C 23 C 16/36  
 B 23 P 15/28  
 C 22 C 1/05  
 29/02

Z  
 G  
 E  
 A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L. (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平9-39134

(22)出願日 平成9年(1997)2月24日

(71)出願人 000002130  
 住友電気工業株式会社  
 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号  
 (72)発明者 津田 圭一  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内  
 (72)発明者 池ヶ谷 明彦  
 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友  
 電気工業株式会社伊丹製作所内  
 (74)代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 WC基超硬合金およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 切削用工具材料としてコーティング工具の代用に最適なWC基超硬合金及びその製造方法に関するものである。

【解決手段】 WとTiを必須成分としMo, V, Nb, Ta, Zr及び, Hfの少なくとも1種とN(窒素)とC(炭素)とを含有してなる炭化物、窒化物、炭窒化物の硬質相を75~95重量%と残部が鉄族金属を主成分とする結合相と不可避的不純物で構成される焼結合金において、該焼結合金中のWの含有量がWCに換算して60~90重量%、Tiの含有量がTiN, 又はTiNとTiCに換算して3~30重量%、Mo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの合計含有量がMo2C, V2C, NbC, TaC, ZrC, HfCに換算し0.5~1.0重量%であり、表面に5~15μm厚みの炭窒化物層が存在し、該層は合金に含有される硬質相金属成分のすべてとNとCからなる相互固溶体であり、かつ表面粗さがRaで1.5μm以下であることを特徴とするWC基超硬合金。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 WとTiを必須成分としMo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの少なくとも1種とN(窒素)とC(炭素)とを含有してなる炭化物、窒化物、炭窒化物の硬質相を7.5~9.5重量%と残部が鉄族金属を主成分とする結合相と不可避的不純物で構成される焼結合金において、

該焼結合金中のWの含有量がWCに換算して6.0~9.0重量%、Tiの含有量がTiN、又はTiNとTiCに換算して3~3.0重量%、Mo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの合計含有量がMo<sub>2</sub>C, VC, NbC, TaC, ZrC及びHfCに換算し0.5~1.0重量%であり、

表面に5~1.5μm厚みの炭窒化物層が存在し、該層は合金に含有される硬質相金属成分のすべてとNとCからなる相互固溶体であり、かつ表面粗さがRaで1.5μm以下であることを特徴とするWC基超硬合金。

【請求項2】 炭窒化物層の硬さが1800以上であることを特徴とする請求項1に記載のWC基超硬合金。

【請求項3】 炭素と窒素の含有量が重量比で炭素/(炭素+窒素)が0.6~0.95であることを特徴とする請求項2に記載のWC基超硬合金。

【請求項4】 WとTiを必須成分としMo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの少なくとも1種とN(窒素)とC(炭素)とを含有してなる炭化物、窒化物、炭窒化物の硬質相を7.5~9.5重量%と残部が鉄族金属を主成分とする結合相と不可避的不純物で構成される焼結合金において、

該焼結合金中のWの含有量がWCに換算して6.0~9.0重量%、Tiの含有量がTiN、又はTiNとTiCに換算して3~3.0重量%、Mo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの合計含有量がMo<sub>2</sub>C, VC, NbC, TaC, ZrC及びHfCに換算して0.5~1.0重量%であり、

最外層に5~1.5μm厚みの炭窒化物層が存在し、該層は合金に含有される硬質相金属成分のすべてとNとCからなる相互固溶体であり、当該層直下に5~5.0μm厚みのWCと金属結合相のみで構成される層(脱β層)が存在し、かつ最外層の表面粗さがRaで1.5μm以下であることを特徴とするWC基超硬合金。

【請求項5】 炭窒化物層の硬さが1800以上であることを特徴とする請求項4に記載のWC基超硬合金。

【請求項6】 炭素と窒素の含有量が重量比で炭素/(炭素+窒素)0.6~0.95であることを特徴とする請求項5に記載のWC基超硬合金。

【請求項7】 粒度0.5μm以下のWCとTiを必須的に含み4a族金属及び5a族金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物及び6a族金属の炭化物

(Wを除く)からなる群から選ばれる少なくとも一種又は粒度0.5μm以下のWCとTiを必須的に含み4a

族金属及び5a族金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物及び6a族金属の炭化物(Wを除く)からなる群から選ばれる少なくとも二種の相互固溶体とかなる物質と鉄族金属を出発原料とし配合後、混合、成形、焼結及び冷却工程を経て請求項1のWC基超硬合金とする製造方法であって、該焼結工程が1000~1000℃から液相出現温度以上である最終焼結温度まで1~5Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下とし、最終焼結温度にて100~500Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下で1~3時間保持、該窒素雰囲気で冷却速度6℃/min以上で冷却することを特徴とするWC基超硬合金の製造方法。

【請求項8】 粒度0.5μm以下のWCとTiを必須的に含み4a族金属及び5a族金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物及び6a族金属の炭化物

(Wを除く)からなる群から選ばれる少なくとも一種又は粒度0.5μm以下のWCとTiを必須的に含み4a族金属及び5a族金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物及び6a族金属の炭化物

(Wを除く)からなる群から選ばれる少なくとも二種の相互固溶体とかなる物質と鉄族金属を出発原料とし配合後、混合、成形、焼結及び冷却工程を経て請求項4のWC基超硬合金とする製造方法であって、

該焼結工程が1000~1000℃から液相出現温度以上である最終焼結温度まで10~5Torr以上1Torr以下の真空とし、最終焼結温度にて100~500Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下で1~3時間保持、該窒素雰囲気で冷却速度6℃/min以上で冷却することを特徴とするWC基超硬合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば旋削工具、フライス工具、ドリル、エンドミルなどの切削用工具、又は金型、鍛造用パンチなど耐摩耗用工具として適している。中でも切削用工具材料としてコーティング工具の代用に最適なWC基超硬合金及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、切削工具は超硬合金工具とサーメット工具の2種類あったが、超硬工具は韌性に優れるが耐摩耗性に劣り、サーメット工具は耐摩耗性には優れるが韌性に劣るという一長一短があった。そこで超硬合金にTiC, TiCN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などのセラミックスを被覆し、韌性と耐摩耗性を両立させたコーティング工具の登場により切削工具の性能は飛躍的に向上した。例えば、WC基超硬合金の表面にTiC及び/又はTiN及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を被覆してなり、基体表面部にCオーリッチ層を内層とする窒化層を形成した表面被覆超硬合金(特開昭61-110771号公報)、CVD法によりTiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの被覆層を被覆してなり、被覆層直

下に  $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$  の炭窒化物層が存在し、その直下に結合相富化領域が  $5 \sim 10 \mu\text{m}$  の厚さで存在する被覆超硬合金（特開平5-171442号公報）等が提案されている。しかしながら超硬合金にこれらセラミックスを被覆するには化学蒸着法（CVD）も物理蒸着法（PVD）という工程が必要となり、製造コストが高くなるのが欠点である。又、CVDやPVDで被覆されたセラミックス膜は超硬合金との密着度が十分であるとは言えず、コーティング工具の寿命はセラミックス膜の剥離が原因であるという問題がある。このようなコーティング工具の密着度の問題に対し種々改善提案がなされており、代表的なものに特開平7-126833公報や特開平7-188901公報がある。しかしながらこれらの提案は製造コストの低減には結びついていない。

【0003】「粉末および粉末冶金」、29(1982)、159において林らは超硬合金表面部に硬質層を形成させる技術を開示するとともにCVD、PVD法による被覆超硬合金に対する新しい手法を示唆するものであると言及している。確かに本手法は焼結技術のみで合金表面部に硬質層を形成させるため製造コスト的に非常にメリットがある。しかし切削工具として実用化に至っていないのは耐摩耗性を維持するだけの硬質層厚み（ $5 \sim 15 \mu\text{m}$ ）を形成させると硬質層の凹凸が激しくなり、切削時に硬質層を構成している硬質粒子の脱落が生じ、結果的に耐摩耗性の悪化を招くためである。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述のような問題点を解決したもので、具体的にはWC基超硬合金の最表面に焼結技術によって表面粗さがRaで $1.5 \mu\text{m}$ 以下の所定の厚みを持った平滑な炭窒化物層を存在させ、コーティング工具並の耐摩耗性と耐欠損性を維持しつつコーティング工具以上の密着度と製造コストの低減を実現させるWC基超硬合金及びその製造方法を提供するものである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、コーティング工具の諸特性の改善、特に密着度および製造コストの改善について種々検討した結果、次の知見を得た。第1に製造コストを低減させるためには、合金の焼結中にコーティング皮膜に相当する炭窒化物硬質層を析出生成させる必要があり、かつ析出生成された炭窒化物硬質層は該層直下のWC基超硬合金との密着性に非常に優れること、第2に出発原料、特にWCの粒度を細かくすれば析出生成する硬質層の凹凸の低減が可能となり平滑な硬質層を得ることが可能となること。この第1、第2の知見に基づいて本発明を完成するに至った。

#### 【0006】

すなわち、本発明は以下の各項によって特徴される。

(1) WとTiを必須成分としMo、V、Nb、Ta、Zr及びHfの少なくとも1種とN（窒素）とC（炭素）

とを含有してなる炭化物、窒化物、炭窒化物の硬質相を $7.5 \sim 9.5$ 重量%、好ましくは $8.5 \sim 9.5$ 重量%と残部が鉄族金属を主成分とする結合相と不可避的不純物で構成される焼結合金において、該焼結合金中のWの含有量がWCに換算して $6.0 \sim 9.0$ 重量%、好ましくは $6.0 \sim 8.0$ 重量%、Tiの含有量がTiN、又はTiNとTiCに換算して $3 \sim 3.0$ 重量%、好ましくは $1.0 \sim 2.0$ 重量%、Mo、V、Nb、Ta、Zr及びHfの合計含有量がMo<sub>2</sub>C、VC、NbC、TaC、ZrC及びHfCに換算し $0.5 \sim 1.0$ 重量%、好ましくは $0.3 \sim 0.8$ 重量%であり、表面に $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 厚み、好ましくは $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の厚みの炭窒化物層が存在し、該層は合金に含有される硬質相金属成分のすべてとNとCからなる相互固溶体であり、かつ表面粗さがRaで $1.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするWC基超硬合金。

(2) 炭窒化物層の硬さが $1800$ 以上、好ましくは $2000$ 以上であることを特徴とする上記(1)に記載のWC基超硬合金。

(3) 炭素と窒素の含有量が重量比で炭素/（炭素+窒素）が $0.6 \sim 0.95$ 、好ましくは $0.7 \sim 0.9$ であることを特徴とする上記(2)に記載のWC基超硬合金。

【0007】(4) WとTiを必須成分としMo、V、Nb、Ta、Zr及びHfの少なくとも1種とN（窒素）とC（炭素）とを含有してなる炭化物、窒化物、炭窒化物の硬質相を $7.5 \sim 9.5$ 重量%、好ましくは $8.5 \sim 9.5$ 重量%と残部が鉄族金属を主成分とする結合相と不可避的不純物で構成される焼結合金において、該焼結合金中のWの含有量がWCに換算して $6.0 \sim 9.0$ 重量%、好ましくは $6.0 \sim 8.0$ 重量%、Tiの含有量がTiN、又はTiNとTiCに換算して $3 \sim 3.0$ 重量%、好ましくは $1.0 \sim 2.0$ 重量%、Mo、V、Nb、Ta、Zr及びHfの合計含有量がMo<sub>2</sub>C、VC、NbC、TaC、ZrC及びHfCに換算し $0.5 \sim 1.0$ 重量%、好ましくは $0.3 \sim 0.8$ 重量%であり、表面に $5 \sim 15 \mu\text{m}$ 厚み、好ましくは $8 \sim 15 \mu\text{m}$ の厚みの炭窒化物層が存在し、該層は合金に含有される硬質相金属成分のすべてとNとCからなる相互固溶体であり、当該層直下に $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 厚み、好ましくは $1.5 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の厚みのWCと金属結合相のみで構成される層（脱β層）が存在し、かつ表面粗さがRaで $1.5 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするWC基超硬合金。

(5) 炭窒化物層の硬さが $1800$ 以上、好ましくは $2000$ 以上であることを特徴とする上記(4)に記載のWC基超硬合金。

(6) 炭素と窒素の含有量が重量比で炭素/（炭素+窒素）が $0.6 \sim 0.95$ 、好ましくは $0.7 \sim 0.9$ であることを特徴とする上記(5)に記載のWC基超硬合金。

【0008】(7)粒度O. 5  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくはO. 45  $\mu\text{m}$ 以下のWCとTiを必須的に含み4a族金属及び5a族金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物及び6a族金属の炭化物(Wを除く)からなる群から選ばれる少なくとも一種又は粒度O. 5  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくはO. 45  $\mu\text{m}$ 以下のWCとTiを必須的に含み4a族金属及び5a族金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物及び6a族金属の炭化物(Wを除く)からなる群から選ばれる少なくとも二種の相互固溶体とからなる物質と鉄族金属を出発原料とし配合後、混合、成形、焼結及び冷却工程を経て上記(1)のWC基超硬合金とする製造方法であって、該焼結工程が100°Cから液相出現温度以上である最終焼結温度まで、好ましくは1300~1500°C、1~5 Torr、好ましくは2~4 Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下とし、最終焼結温度にて100~500 Torr、好ましくは200~400 Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下で1~3時間好ましくは1.5~2時間保持し、該窒素雰囲気で冷却速度6°C/min以上、好ましくは7~8°C/minで冷却することを特徴とするWC基超硬合金の製造方法。

【0009】(8)粒度O. 5  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくはO. 45  $\mu\text{m}$ 以下のWCとTiを必須的に含み4a族金属及び5a族金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物及び6a族金属の炭化物(Wを除く)からなる群から選ばれる少なくとも一種又は粒度O. 5  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくはO. 45  $\mu\text{m}$ 以下のWCとTiを必須的に含み4a族金属及び5a族金属から選ばれる金属の炭化物、窒化物及び炭窒化物及び6a族金属の炭化物(Wを除く)からなる群から選ばれる少なくとも二種の相互固溶体とからなる物質と鉄族金属を出発原料とし配合後、混合、成形、焼結及び冷却工程を経て上記(4)のWC基超硬合金とする製造方法であって、該焼結工程が100°Cから液相出現温度以上である最終焼結温度まで、好ましくは1300~1500°C、10<sup>-5</sup> Torr以上1 Torr以下、好ましくは10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下とし、最終焼結温度にて100~500 Torr、好ましくは200~400 Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下で1~3時間、好ましくは1.5~2時間保持し、該窒素雰囲気で冷却速度6°C/min以上、好ましくは7~8°C/minで冷却することを特徴とするWC基超硬合金の製造方法。

【0010】上記各項の発明により奏せられる先行技術に対する有利な効果を要約すると次のとおりとなる。

- (1) 所定の厚み、粗さを両立させた炭窒化物硬質層を析出生成させることで切削工具、耐摩工具としての実用化が可能となった。
- (2) 炭窒化物硬質層の硬さを1800以上にすることでコーティング工具並の耐摩耗性と耐欠損性を実現できた。

(3) 炭素と窒素の含有量を最適化することで耐熱亀裂性が改善される。

(4) 炭窒化物硬質層直下に脱β層(エース層)を付与することで重切削も可能となる。

(5) 炭窒化物硬質層の硬さを1800以上にすることでコーティング工具並の耐摩耗性と耐欠損性を実現でき、重切削が可能となる。

(6) 炭素と窒素の含有量を最適化することで耐熱亀裂性が改善され、重切削が可能となる。

(7) CVD、PVDの被覆工程を必要とせず焼結だけでコーティング並の軽切削が可能である。

(8) CVD、PVDの被覆工程を必要とせず焼結だけでコーティング並の重切削が可能である。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明における硬質相は、炭窒化物を必須成分として含み炭化物及び窒化物の少なくとも一種を必要に応じて含有してなるものをいう。例えばWC, TiC, TiCN, Mo<sub>2</sub>C, MC, MN, MCN(但しMはV, Nb, Ta, Zr, Hf)を挙げることができる。また(Ti, M)C, (Ti, M)N, (Ti, M)CN, (Ti, Mo)C, (Ti, Mo)CNや(Ti, W, M)C, (Ti, W, M)N, (Ti, W, M)CN, (Ti, W, Mo)C, (Ti, W, M)Nなどの相互固溶体を形成する炭化物、窒化物、炭窒化物も含む。これら硬質相の他に本発明を構成している結合相は、具体的にはCo, Ni, Feを主成分とし、他に硬質相を構成している元素を固溶して形成されている。本発明における硬質相は9.5重量%を越えると相対的に結合相が5%未満となり耐欠損性の低下が著しくなると、逆に7.5重量%未満になると結合相量が相対的に2.5%以上となり、合金そのものの硬度が低下し耐塑性変形性の著しい低下を招く。よって硬質相は合金全体の7.5~9.5重量%と定めた。

【0012】本発明のWC基超硬合金におけるW量は合金中に含まれているWをすべてWCに換算し6.0~9.0重量%からなるものである。WCは弾性率が700000 kg/mm<sup>2</sup>であり、他の硬質相、例えばTiCの弾性率が320000 kg/mm<sup>2</sup>に比べ非常に高い。この弾性率の大きさは耐欠損性に寄与する。種々の実験結果よりWC量が6.0重量%未満であると耐欠損性が著しく低下することがわかった。逆に9.0重量%を越えると他の硬質相、特にTi成分で構成される硬質相量が相対的に減ることから合金表面部に析出生成される炭窒化物硬質層の耐摩耗性が劣化してしまう。

【0013】またTi含有量は合金中に含まれているN量すべてをTiNになると換算し、残ったTiはTiCになるものと換算し、この換算量がTiN、又はTiNとTiCで3~30重量%からなるものである。上記換算でTi量が3重量%未満となると合金表面部に析出生成される炭窒化物硬質層の耐摩耗性が劣化し、3.0

重量%越えると相対的にWC量が減ることで耐欠損性が大幅に低下する。更にMo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの合計含有量がMo<sub>2</sub>C, VC, NbC, TaC, ZrC及びHfCに換算してO. 5~10重量%と規定しているのは、O. 5重量%未満となると耐塑性変形性が劣化し、10重量%を越えると相対的にWC成分、Ti成分で構成される硬質相が減り耐欠損性や耐摩耗性の低下を招く。Mo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの少なくとも1種類が規定量入っていれば良好な耐塑性変形性が保たれる。

【OO14】本発明における焼結合金の最表面には5~15μmの炭窒化物硬質層が存在し、該層は合金に含有される硬質相金属成分のすべてとNとCからなる相互固溶体で構成されており、これにより従来のCVD膜、PVDF膜と区別することができる。該層の厚みが5μm未満であると耐摩耗性が劣化し、15μmを越えると耐摩耗性は良好であるが脆くなり耐欠損性が著しく低下する。又該層は液相焼結中に高窒素雰囲気にして合金中の硬質相金属成分とCの一部が液相焼結中に表面部へ拡散移動し窒素ガスと反応し析出生成する。よって該層はおのずと合金に含有される硬質相金属成分のすべてとNとCからなる相互固溶体となる。又、該層の表面粗さが1.5μmを越えると切削時に該層の硬質粒子の脱落が激しくなり、耐摩耗性の劣化や切屑の擦過によって起こるクレーター一摩耗の進行が著しくなる。

【OO15】本発明で最も重要な点は該層の厚みと表面粗さを両立させたことにある。つまりWC基超硬合金の表面に炭窒化物硬質層を形成させる技術は「粉体および粉末冶金」、29(1982)、159や特開平5-171442号公報に示されている。しかし「粉体および粉末冶金」、29(1982)、159では5μm厚み以上で平滑な炭窒化物硬質層は得られておらず、また特開平5-171442号公報でも5μm厚みを越えると炭窒化物層の表面粒度が荒くなると明記している。本発明者らは混合前のWC原料の粒度に関して種々検討した結果、WC粒度がO. 5μm以下のものを出発原料として用い、混合、成形し1000°Cから液相出現温度以上である最終焼結温度まで1~5Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下とし、最終焼結温度にて100~500Torrの一定圧力の窒素ガス雰囲気下で1~3時間保持し、該窒素雰囲気で冷却速度6°C/m in以上で冷却する条件で焼結すれば厚みが5~15μmかつ表面粗さがRaで1.5μm以下の平滑な炭窒化物硬質層が得られることを見いだした。

【OO16】WC原料粒度がO. 5μmを越えると結果的に表面粗さがRaで1.5μmを越える凹凸の激しい炭窒化物硬質層となる。理由として次のことが考えられる。炭窒化物硬質層は前述のように析出生成によって得られる。合金中で体積的に大部分をしめるWCの粒度が粗いと析出サイトが限定され不均一に炭窒化物が成長

し、厚くなると表面粗さが悪化する。しかしWC粒度が細かいと析出サイトが均一になり厚くあっても平滑な炭窒化物硬質層が生成する。ただし焼結後のWC粒度は液相焼結中に粒成長するため必ずしもO. 5μm以下ではない。WC以外の出発原料の粒度は本発明に本質的な影響を与えない。尚、表面粗さはJIS(B0610)に定める中心線平均粗さ(Ra)を採用している。測定方法は触針法を採用し、測定長さはO. 8mmとした。

【OO17】本発明のWC基超硬合金は切削工具として使う際、低切り込みの軽切削用と高切り込みや断続切削などの重切削用に炭窒化物硬質層直下の合金構造を用途別に変えることが望ましい。炭窒化物硬質層直下の合金構造を変えることは焼結条件、特に昇温時の雰囲気を操作することで可能である。まず軽切削用のWC基超硬合金の製造方法であるが、1000°Cから液相出現温度まで窒素ガス圧が1~5Torrと限定している。1Torr未満であると炭窒化物硬質層直下にWCと結合相だけで構成される領域(脱β相領域)が生じる。脱β層領域があると重切削条件では耐欠損性に優れた効果を生むが、切り込みが浅い軽切削条件になると表面部のみに応力が集中し、硬度の低い脱β相領域が存在することで耐塑性変形性が著しく劣るので好ましくない。また5Torrを越えると合金内部にボアが発生し、このボアを起点に欠損しやすくなるため好ましくない。最終焼結温度は液相出現温度の直上が好ましい。液相出現温度は合金の炭素量により多少変化するが、1350°C~1500°C程度である。この最終焼結温度で窒素雰囲気100~500Torrと限定しているのは、100Torr未満であると炭窒化物硬質層が析出生成せず、析出生成したとしても十分な厚みが得られないからである。又500Torrを越えるとえ粒度O. 5μm以下の微細なWCを原料に用いても表面粗さがRaで1.5μmを越えてしまうからである。

【OO18】最終焼結温度にて規定の窒素雰囲気についても保持時間が1時間未満だと炭窒化物硬質層の厚みが5μm以下のものしか得られなく、3時間以上保持すると合金全体のWCが粒成長により粗大化し、それにより硬度が低下し耐塑性変形性が著しく劣化するという問題が生じる。冷却工程は最終焼結温度の窒素雰囲気を維持したまま、冷却速度6°C/m in以上の速さで冷却する必要がある。もし最終焼結温度の窒素雰囲気よりも低い窒素分圧で冷却すると炭窒化物硬質層から脱窒が生じ、せっかく得られていた硬質層厚みが減少してしまう。又加窒雰囲気で冷却すると表面粗さがRa1.5μmを越えてしまう。さらに冷却速度が6°C/m in未満の場合、メカニズムは不明であるが炭窒化物硬質層直上に金属結合相のシミダシが発生する。このシミダシがあると切削時に被削材と反応を起こしやすくなり溶着欠損や被削材の仕上げ面粗さに影響を与えるため好ましくない。こうして得られた軽切削用のWC基超硬合金は最表

面に炭窒化物硬質相、その直下にWとTiとMo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの中の少なくとも1種とN(窒素)とC(炭素)とを含有してなる炭化物、窒化物、炭窒化物の硬質相と金属結合相からなる組成を持つ合金で構成される。

【0019】次に重切削用のWC基超硬合金の製造方法についてであるが、軽切削用WC基超硬合金と違うのは焼結条件、その中で1000°Cから液相出現温度以上である最終焼結温度間の雰囲気である。この間を真空雰囲気とすると炭窒化物硬質層直下にWCと金属結合相だけで構成される脱β層が生成される。真空度は10<sup>-5</sup> Torr以上1 Torr以下が好ましい。つまりこの真空度は脱β層の厚みを制御する因子であり、この脱β層の厚みは5 μmから50 μmが好ましい。5 μm未満となると重切削に対する耐欠損性が十分でなく、50 μmを越えると耐塑性変形性が著しく低下してしまうからである。尚、この脱β層の厚みは真空度によって制御でき高真空中であればあるほど厚みが増加することがわかっている。最終焼結温度における焼結条件や冷却条件は軽切削用WC基超硬合金と全く同じである。こうして得られた重切削用のWC基超硬合金は最表面に炭窒化物硬質相、その直下にWCと金属結合相だけで成る脱β層、さらにその直下にWとTiとMo, V, Nb, Ta, Zr及びHfの中の少なくとも1種とN(窒素)とC(炭素)とを含有してなる炭化物、窒化物、炭窒化物の硬質相と金属結合相からなる組成を持つ合金で構成される。

【0020】軽切削用WC基超硬合金、重切削用WC基超硬合金とともに最表面の炭窒化物硬質層の硬さが1800以上あることが望ましい。コーティング工具の皮膜が剥離しないような切削条件では硬度が1800未満であると耐摩耗性がコーティング工具並に発揮することができないからである。この炭窒化物硬質層の硬度は試料を7°に研磨し、マイクロビッカースにて荷重500g、10点硬度測定し平均値で算出した。さらに本発明におけるWC基超硬合金中に含有する窒素は、主に硬質相に固溶して室温から高温での強度の向上に効果があり、機

械的な耐欠損性、耐熱衝撃性の問題から重量比で炭素/(炭素+窒素)=0.6~0.95になることが好ましいことである。本発明のWC基超硬合金は最表面に存在する炭窒化物硬質層がコーティング工具並の耐摩耗性を発揮し、直下の合金が耐欠損性を維持する。また析出生成により得た該層は直下の合金との密着度がCVDやPVDによって得られたコーティング膜より高いため、耐剥離性に優れている。従来問題であった炭窒化物硬質層の表面粗さと厚みの両立は微粒WCを原料として使用し、特定焼結条件を採用することで可能としている。又、昇温中の雰囲気コントロールで軽切削用、重切削用の2種類のWC超硬合金を得ることが可能である。いずれの合金もコーティング工具に対しCVD、PVDを必要としない為、大幅な製造コスト低減が実現できる。

#### 【0021】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(実施例1) 市販の出発物質を表1に示す重量比率で配合した後、湿式ボールミルによる混合粉砕を行った。

尚、本発明品1~6と比較品1~8は粒径0.4 μmのWCを比較品9は粒径1.0 μmのWC原料を使用した。(但しC/(C+N)については焼結中にC値、N値が変動するため焼結合金の分析値を示した。またその他の組成成分は焼結後も変化が見られなかったので焼結合金の組成成分は省略した。) それぞれの試料を乾燥後、CNMG120408形状にプレス成形(プレス圧1t/cm<sup>2</sup>)した。これらの成形圧粉体を炉を設置し、炉内を真空にし7°C/minの昇温速度で1000°Cに加熱後、炉内を3 Torrの窒素雰囲気とし、1450°Cまで加熱、1450°Cで150 Torrの窒素雰囲気に切り替え、90分間保持した。冷却工程として150 Torrの窒素雰囲気を維持したまま1000°Cまで7°C/minで冷却し、以降は室温まで放冷し、切削用チップを作成した。

#### 【0022】

#### 【表1】

表1

試料番号	配合組成成分(重量%)										焼結合金 C/(C+N) (重量%)	
	W量	Ti量		Mo, V, Nb, Ta, Zr, Hf量					鉄族金属			
		WC	TiN+TiC	Mo <sub>x</sub> C	VC	NbC	TaC	ZrC	HfC	Co	Ni	
本発明品1	6.2	2.0	—	—	8	—	—	—	—	6	6	0.70
本発明品2	8.7	6	—	—	—	1	—	—	—	6	0	0.90
本発明品3	6.1	2.7	6	—	—	—	—	—	—	0	6	0.62
本発明品4	7.6	1.1	—	7	—	—	—	—	—	3	3	0.92
本発明品5	6.1	1.4	—	—	—	—	—	—	1	1.6	8	0.89
本発明品6	6.5	1.8	2	2	2	2	—	—	—	4	5	0.82
比較品1	3.0	3.5	—	—	1.0	5	—	—	—	1.0	1.0	0.68
比較品2	9.2	1	—	—	—	—	1	0	—	4	2	0.89
比較品3	4.0	4.6	7	—	—	—	—	—	—	7	—	0.61
比較品4	5.2	8	—	1.0	—	—	—	—	1.9	5	6	0.94
比較品5	6.6	2.3	—	—	—	—	—	—	—	6	5	0.70
比較品6	5.1	1.1	2	—	1.0	2.0	—	—	—	0	6	0.89
比較品7	7.0	1.1	3	3	—	—	—	—	—	2	1	0.91
比較品8	5.2	1.2	—	—	5	5	—	—	—	1.3	1.3	0.86
比較品9	6.2	2.0	—	—	6	—	—	—	—	6	6	0.86

※比較品において下線部が本発明品外

【0023】このようにして得た焼結合金の炭窒化物硬質層の厚み、硬度、表面粗さを測定した。結果を表2に示す。尚、本発明品1～6と比較品1～9の最表面の炭窒化物硬質層を薄膜X線で定性分析した結果、結晶構造がNaCl型構造の相互固溶体単相であった。又、いずれの試料も相互固溶体の成分はEPMAで分析した結果、配合組成の硬質相金属成分と炭素と窒素で構成されていた。さらにいずれの試料も炭窒化物硬質層直下は配合硬質相金属成分の炭化物、窒化物、炭窒化物と金属結合組成であった。表2に示した本発明品1～6と比較品1～9およびWC-7%Co超硬合金に膜厚5μmのTiCを被覆したコーティングチップの耐摩耗性試験と耐

20

欠損性試験を行った。

【0024】耐摩耗試験は、被削材SCM435、切削速度：250m/min、切り込み：1.5mm、送り：0.30mm/rev.、で30分間湿式連続旋削を行った時の平均逃げ面摩耗量で評価した。耐欠損性試験はSCM435(4本溝付)、切削速度：100m/min、切り込み1.5mm、送り：0.20mm/rev.で欠損に至るまで湿式断続旋削を行い、欠損に至るまでの時間で評価した。ただし最高切削時間は300秒とした。得られた結果を表3に示す。

【0025】

【表2】

40

50

表2

	炭窒化物硬質層 厚み (μm)	炭窒化物硬質層 硬度	炭窒化物硬質層 表面粗さ (μm)	脱β層 厚み (μm)
本発明品1	8	2050	1.20	0
本発明品2	10	1950	1.05	0
本発明品3	14	2100	0.22	0
本発明品4	6	1830	0.85	0
本発明品5	11	1920	0.33	0
本発明品6	7	2200	1.45	0
比較品1	6	1960	1.02	0
比較品2	11	1860	1.33	0
比較品3	12	2040	0.15	0
比較品4	8	2180	1.11	0
比較品5	14	1980	1.30	0
比較品6	9	2150	0.66	0
比較品7	7	1840	1.32	0
比較品8	11	1930	0.52	0
比較品9	8	1980	5.50	0

20

【0026】

【表3】

表3

試料番号	VB摩耗量 (mm)	欠損までの 時間 (秒)
本発明品1	0.07	300
本発明品2	0.09	300
本発明品3	0.06	300
本発明品4	0.09	300
本発明品5	0.09	300
本発明品6	0.08	300
比較品1	0.22	112
比較品2	0.18	150
比較品3	0.25	96
比較品4	0.19	145
比較品5	塑性変形	300
比較品6	0.29	124
比較品7	0.25	3
比較品8	塑性変形	300
比較品9	0.45	300
コーティングチップ	0.08	300

【0027】(実施例2)実施例1の表1に示す本発明品1に示した配合組成成分のものを表4に示すような焼結条件で焼結した。こうして得た本発明品7～16および比較品9～18に関して炭窒化物硬質層の厚み、硬度、又炭窒化物硬質層直下の脱β層の厚みを測定し表5に記載した。又表5には焼結合金のC/(C+N)の結果も併せて示す。次に実施例1と同じ切削条件で耐摩耗性と耐欠損性を評価した。結果を表6に示す。

【0028】

【表4】

40

50

表4

試料番号	昇温時 (1000°C → 焼結温度)		焼結温度時					冷却時	
	雰囲気	圧力 (Torr)	温度 (°C)	雰囲気	圧力 (Torr)	保持時間 (分)	雰囲気	圧力 (Torr)	冷却速度 (°C/min)
本発明品7	窒素	1.5	1400	窒素	250	90	窒素	250	1.0
本発明品8	窒素	4.8	1400	窒素	250	90	窒素	250	1.0
本発明品9	窒素	3.0	1400	窒素	110	90	窒素	110	1.0
本発明品10	窒素	3.0	1400	窒素	490	90	窒素	490	1.0
本発明品11	窒素	3.0	1400	窒素	250	90	窒素	250	7
本発明品12	窒素	3.0	1400	窒素	250	6.5	窒素	250	1.0
本発明品13	窒素	3.0	1400	窒素	250	17.5	窒素	250	1.0
本発明品14	真空	$1 \times 10^{-2}$	1400	窒素	250	90	窒素	250	1.0
本発明品15	真空	$1 \times 10^{-4}$	1400	窒素	250	90	窒素	250	1.0
本発明品16	真空	$1 \times 10^{-1}$	1400	窒素	250	90	窒素	250	1.0
比較品9	TMZ	3.0	1400	窒素	250	90	窒素	250	1.0
比較品10	窒素	3.0	1400	真空	10 <sup>-2</sup>	90	窒素	250	1.0
比較品11	窒素	3.0	1400	窒素	70	90	窒素	250	1.0
比較品12	窒素	3.0	1400	窒素	600	90	窒素	250	1.0
比較品13	窒素	3.0	1400	窒素	250	50	窒素	250	1.0
比較品14	窒素	3.0	1400	窒素	250	200	窒素	250	1.0
比較品15	窒素	3.0	1400	窒素	250	90	真空	10 <sup>-3</sup>	1.0
比較品16	窒素	3.0	1400	窒素	250	90	窒素	500	1.0
比較品17	窒素	3.0	1400	窒素	250	90	窒素	250	3
比較品18	真空	$1 \times 10^{-6}$	1400	窒素	250	90	窒素	250	1.0

【0029】

【表5】

表5

試料番号	炭化物硬質層 厚み (μm)	炭化物硬質層 硬度	炭化物硬質層 表面粗さ (μm)	脱β層 厚み (μm)	C/(C+N)	その他 特記事項
本発明品7	9	2050	1.05	0	0.55	
本発明品8	13	1750	1.05	0	0.62	
本発明品9	6	2100	0.22	0	0.75	
本発明品10	14	1830	1.44	0	0.72	
本発明品11	13	1720	0.33	0	0.72	
本発明品12	7	2000	0.45	0	0.70	
本発明品13	10	2000	1.45	0	0.82	
本発明品14	10	2020	1.02	2.5	0.90	
本発明品15	11	2035	0.98	4.8	0.94	
本発明品16	10	2025	1.10	7	0.85	Bタイプ焼
比較品9	10	1820	1.95	0	0.80	
比較品10	1	1850	0.89	0	0.80	
比較品11	4	2620	1.20	0	0.78	
比較品12	18	1990	5.60	0	0.72	
比較品13	4	1810	0.55	0	0.70	
比較品14	11	2045	1.60	0	0.68	
比較品15	2	1850	1.20	0	0.48	
比較品16	7	1990	6.80	0	0.68	
比較品17	8	2020	0.77	0	0.70	
比較品18	10	1890	0.10	5.6	0.52	金属結合相ミジ

【0030】

【表6】

表6

試料番号	V B 摩耗量 (mm)	欠損までの 時間(秒)
本発明品7	0. 0 6	3 0 0
本発明品8	0. 1 0	3 0 0
本発明品9	0. 0 7	3 0 0
本発明品10	0. 0 9	3 0 0
本発明品11	0. 1 1	3 0 0
本発明品12	0. 0 8	3 0 0
本発明品13	0. 0 8	3 0 0
本発明品14	0. 0 6	3 0 0
本発明品15	0. 0 7	3 0 0
本発明品16	0. 0 8	3 0 0
比較品 9	27分で欠損	初期欠損
比較品 10	0. 5 0	3 0 0
比較品 11	0. 3 6	2 6 3
比較品 12	16分で欠損	初期欠損
比較品 13	0. 3 3	2 5 2
比較品 14	0. 2 8	6 5
比較品 15	0. 3 8	3 0 0
比較品 16	0. 8 2	3 2
比較品 17	30分で溶着欠損	初期欠損
比較品 18	塑性変形	3 0 0
コーティングチップ	0. 0 8	3 0 0

【0031】(実施例3)さらに本発明品7、14と比較品12とコーティングチップのみに関して軽切削条件での耐摩耗試験として被削材SCM435、切削速度:250m/min、切り込み:0.5mm、送り:0.10mm/rev.、で60分間湿式連続旋削を行った時の平均逃げ面摩耗量で評価した。軽切削条件の耐欠損性試験はSCM435(4本溝付)、切削速度:100m/min、切り込み0.5mm、送り:0.15mm/rev.で欠損に至るまで湿式断続旋削を行い、欠損に至るまでの時間で評価した。ただし最高切削時間は300秒とした。結果を表7に示す。又これらのサンプルに関して重切削条件での耐摩耗試験として被削材SCM435、切削速度:250m/min、切り込み:3.5mm、送り:0.36mm/rev.、で15分間湿式連続旋削を行った時の平均逃げ面摩耗量で評価した。重切削条件の耐欠損性試験はSCM435(4本溝

付)、切削速度:100m/min、切り込み3.5mm/rev.で欠損に至るまで湿式断続旋削を行い、欠損に至るまでの時間で評価した。ただし最高切削時間は300秒とした。結果を表8に示す。

【0032】

【表7】

表7

試料番号	V B 摩耗量 (mm)	欠損までの 時間(秒)
本発明品7	0. 0 5	2 6 3
本発明品14	0. 1 0	3 0 0
比較品 12	0. 3 9	1 2 4
コーティングチップ	0. 2 5 (膜剥離)	2 5 3

【0033】

【表8】

表8

試料番号	V B 摩耗量 (mm)	欠損までの 時間(秒)
本発明品7	0. 0 8	2 1 2
本発明品14	0. 0 7	3 0 0
比較品 12	0. 5 5	4 5
コーティングチップ	0. 1 0	2 0 0

【0034】

【発明の効果】以上、本発明のWC基超硬合金は表面部の炭窒化物硬質層でもって耐摩耗性を高める効果を引き出し、しかもその厚み、粗さを調整し耐欠損性や硬質相脱落による耐摩耗性低下を防ぎ、コーティングチップ並の耐摩耗性と耐欠損性を両立させることができると、該層は析出によって得られたものであるが、コーティングチップの弱点である膜剥離現象が生じないという結果を引き出したものである。また該層は焼結技術によって得られるものの故、CVDやPVDでセラミックスを被覆したコーティングチップに対し製造コスト的にも低減が図れる利点を持つものである。

フロントページの続き

(51) Int.C1.6

識別記号

// B 2 3 B 27/14

F I

B 2 3 B 27/14

B